

PAT-NO: JP409241427A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09241427 A
TITLE: TREAD RUBBER COMPOSITION FOR STUDLESS TIRE
PUBN-DATE: September 16, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MIZUNO, YOICHI
KAKUMARU, KAZUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SUMITOMO RUBBER IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08056568

APPL-DATE: March 13, 1996

INT-CL (IPC): C08L007/00, C08L009/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a tread rubber composition, excellent in gripping properties, comprising a specific diene-based rubber and a silicone-based polymer in a specific proportion and capable of producing a great frictional force on ice while minimizing the deterioration in reinforcing properties.

SOLUTION: This tread rubber composition for studless tires comprises (A) 100 pts.wt. diene-based rubber which is a natural rubber or a diene-based synthetic rubber (e.g. a styrene-butadiene rubber, a butadiene rubber or an isoprene rubber), (B) 0.5-40 pts.wt. silicone-based polymer (e.g. a room temperature vulcanizable type or a low-temperature vulcanizable type silicone rubber, a

millable type silicone rubber or a silicone resin having $\leq 100\mu\text{m}$ average
particle diameter) and, as necessary, further (C) 30-80 pts.wt.
carbon black.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

【特許請求の範囲】

【請求項1】天然ゴムおよびジエン系合成ゴムのうちの少なくとも1種からなるジエン系ゴム100重量部と、シリコン系高分子0.5〜40重量部と、を含む、スタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物。

【請求項2】前記シリコン系高分子は100 μ m以下の平均粒子径を有する、請求項1に記載のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物。

【請求項3】前記シリコン系高分子はシリコンゴムおよび／またはシリコン樹脂である、請求項1または2に記載のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】スパイクタイヤによる粉塵公害を防止するために、スパイクタイヤの禁止が法制化され、寒冷地ではスパイクタイヤに代わってスタッドレスタイヤが使用されている。スタッドレスタイヤは、改良の結果、雪上においてはスパイクタイヤに近いグリップ性（制動性能）を有するものが開発され、使用されている。しかし、氷上（凍結路面）においては、路面の状態によっては、スパイクタイヤと比べてグリップ性が劣る場合もあり、さらなる改善が求められている。

【0003】氷上におけるグリップ性を向上させるためには、トレッドと路面との間の摩擦力のうち、粘着摩擦力や掘り起こし摩擦力を向上させる必要がある。粘着摩擦力や掘り起こし摩擦力を向上させる試みとして、たとえば、発泡ゴムでトレッドを構成したスタッドレスタイヤがある。このスタッドレスタイヤは、発泡孔によるエッジ成分で掘り起こし摩擦力を増大させ、エッジによる水膜除去作用で粘着摩擦力を増大させることを図っている。しかし、このスタッドレスタイヤでは、粘着摩擦力と掘り起こし摩擦力をより増大させるためには、発泡孔の割合、すなわち発泡率を高める必要がある。発泡率の増大は、トレッド全体の軟化につながり、ひいては非積雪地での運動性能や耐摩耗性能の低下の原因となる。

【0004】また、特開平2-167353号公報には、セルローズ物質を含有する粉体加工品を配合したゴム組成物でトレッドを構成した空気入りタイヤが開示されている。このタイヤに使用される前記ゴム組成物に含まれるセルローズ粉体は、ゴム成分と化学的結合を形成しないため、トレッド表面に析出し、走行中に脱落して脱落孔を生じる。この脱落孔は、前記発泡孔と同様に、粘着摩擦力や掘り起こし摩擦力の増大に寄与し得る。また、前記セルローズ粉体は、トレッド表面に析出して脱落するまではゴム中の添加剤として存在するため、前記発泡ゴムの場合と異なり、トレッドゴムの軟化を招くことなく、非積雪地での耐久性の低下を招くこともな

い。しかし、前記セルローズ粉体では、表面を粗くすればするほど、水膜除去、掘り起こし摩擦力の向上がみられるものの、実接触面積が減少し、粘着摩擦力が低下し、摩擦力を高めるのにも限界がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、氷上面でのグリップ性に優れたスタッドレスタイヤを得ることのできるトレッドゴム組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、撥水性の高いジメチルポリシロキサンを主成分とするシリコン系高分子をトレッドゴム成分に添加することにより、氷上における粘着摩擦力や掘り起こし摩擦力が増大し、氷上におけるグリップ性が向上することを見出した。シリコン系高分子は、他のゴム成分と化学的結合を形成しないため、トレッド表面に析出しやすい。シリコン系高分子は撥水性が極めて高いため、トレッド表面に析出したシリコン系高分子が凍結路面でトレッド面と路面との間に存在する水膜を除去するので、粘着摩擦力が増大する。また、トレッド表面に析出したシリコン系高分子は、走行中に脱落して脱落孔を生じ、この脱落孔が前記発泡孔と同様に粘着摩擦力と掘り起こし摩擦力の増大に寄与する。本願発明者らは、このような知見から、本発明に到達した。

【0007】本発明のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物は、天然ゴムおよびジエン系合成ゴムのうちの少なくとも1種からなるジエン系ゴム100重量部と、シリコン系高分子0.5〜40重量部と、を含む。

【0008】前記シリコン系高分子は、100 μ m以下の平均粒子径を有することが好ましい。前記シリコン系高分子はシリコンゴムおよび／またはシリコン樹脂であると好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物は、天然ゴムおよびジエン系合成ゴムのうちの少なくとも1種からなるジエン系ゴム、シリコン系高分子とを含む。

〔ジエンゴム系〕本発明で用いられるジエン系ゴムは、天然ゴムおよびジエン系合成ゴムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種である。前記ジエン系合成ゴムの具体例としては、特に限定されるわけではないが、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、イソプレンゴム（IR）、イソプレン-イソブチレンゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（X-IIR）等を挙げることができる。ジエン系ゴムは1種のみ、または、必要に応じて2種以上を使用することができる。

〔シリコン系高分子〕シリコンとは、有機珪素化合物の重合体から作られたものの総称である。シリコン

3

の分子構造の骨格は、シロキサン結合 ($-Si-O-Si-O-$) からできており、この骨格に、アルキル、アリル、アリアル等の有機基およびその誘導基が結合して、無機構造および有機構造の両方を有している。

【0010】本発明で用いられるシリコン系高分子としては、平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の粉末タイプのものが望ましい。シリコン系高分子は、他のゴム成分と化学的結合を形成しないため、平均粒子径が $100\mu\text{m}$ を超えるものを用いると、補強性が低下する傾向にあるからである。また、シリコン系高分子の平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上であると、補強性が向上するため好ましい。

【0011】シリコン系高分子の配合量は、ジエン系ゴム100重量部に対して、0.5〜40重量部、好ましくは1〜20重量部である。0.5重量部より少ないと、配合による効果はほとんどない。40重量部を超えると、補強性や耐摩耗性が低下するとともに、コストが高くなり過ぎることがある。シリコン系高分子が、シリコンゴムおよび／またはシリコン樹脂であると好ましく、いずれかの単独であってもよく、両者を併用してもよい。以下にこれらを詳しく述べる。

シリコーンゴム

シリコンゴムは、たとえば、オルガノポリシロキサンに加硫剤を混練後、加熱加硫によって弾性体を得るミラブル型シリコンゴムと、加硫前は液状である液状シリコンゴムとに大別されるが、本発明ではいずれを用いてもよい。さらに、液状シリコンゴムは、たとえば、室温付近で放置して弾性体となる室温加硫型シリコンゴム（RTVゴム）と、100℃近辺で弾性体となる低温加硫型シリコンゴム（LTVゴム）とに分けることができる。

【0012】ミラブル型シリコーンゴムは、たとえば、高重合度の鎖状ポリオルガノシロキサン（生ゴム）を主原料とし、これにシリカ系補強性充填剤、増量用充填剤、分散促進剤、添加剤（耐熱向上剤、内部離型剤、顔料等）等を配合したゴムコンパウンドに、加硫剤を混練して加熱硬化するタイプのシリコーンゴムである。なお、生ゴムとしては、たとえば、メチルビニルシリコーン等を挙げることができ、ビニル基は加硫特性と密接に関係している。ミラブル型シリコーンゴムは、非常に高価であるが、撥水性、高温および低温での特性や、電気特性等に優れているため、耐熱ホース、医療用品等に用いられている。

【0013】液状シリコンゴムの中でも、たとえばR TVゴムは、シロキサンを含む柔らかいペースト状または半流動体の成分を室温付近で硬化させるものがある。R TVゴムを分類すると、たとえば、空気中の水分と反応する1液型R TVゴムと、シロキサンを含む成分と硬化剤とを混合して反応を開始させる2液型R TVゴムとがあり、本発明でシリコンゴムとしてR TVゴムを使用

4

する場合は、1液型、2液型のいずれであってもよい。

【0014】1液型RTVゴムは、主成分のシラノール($\text{Si}-\text{OH}$)と、架橋剤($\text{Si}-\text{X}$)との縮合反応によってシロキサン結合を形成し硬化する。架橋剤としては、たとえば、アセトキシシラン、オキシムシラン、アルコキシシラン、アミノシラン、アミドシラン等を挙げることができる。これらがシラノールと反応すると、酢酸、オキシム、アミン等が副生することになる。

【0015】2液型RTVゴムは、硬化反応機構によって、縮合型と付加型に分類される。縮合型は上記縮合反応によって進行する。また、付加型は、ビニルシロキサン等の分子内に2重結合を有するシロキサンとSi-H結合を有するシロキサンとを、白金化合物等を触媒に用いて、付加反応（ヒドロシリル化反応）させることによって、シロキサン鎖同士が架橋する。

シリコン樹脂

シリコーン樹脂は、長鎖状ポリシロキサン^①の液状物を加熱処理することで、ポリシロキサン中に残存する水酸基同士を縮合して、鎖状分子間に三次元的な網目構造のシロキサン結合を形成させて得られる熱硬化性樹脂であり、シリコーン樹脂を形成する主な構造単位は $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ である。シリコーン樹脂は、非常に高価であるが、撥水性や耐熱性等に優れているため、耐熱塗料、接着剤等に用いられている。

【0016】上記シリコン樹脂では、水酸基同士を縮合することによって三次元的な網目構造となっているが、上述のヒドロシル化反応、シロキサン中のアルケニル基等の2重結合に係わる付加重合反応等で三次元的な網目構造が形成されているシリコン樹脂であってもよい。

〔その他の成分〕本発明のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物は、これをスタッドレスタイヤに使用した時に十分な硬度を得るために、カーボンブラックを含むものであってもよい。

【0017】トレッドゴム組成物中のカーボンブラックの配合量は特に限定はなく、ジエン系ゴム100重量部に対して、カーボンブラック30～80重量部であるのが好ましい。カーボンブラックの配合量は、ジエン系ゴム100重量部に対して、さらに好ましくは40～60重量部、最も好ましくは40～50重量部である。カーボンブラックの配合量が少なすぎると、耐摩耗性、耐クラック性が劣る傾向がある。カーボンブラックの配合量が多すぎると、得られたタイヤはゴムが硬化し、使用中に発熱する傾向がある。

【0018】本発明のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物には、必要に応じて、具体的には、ナフテン系プロセスオイル等の軟化剤；イオウ、不溶性イオウ、硫黄化合物等の加硫剤；酸化亜鉛、ステアリン酸等の加硫助剤；メルカプトベンズチアゾール（MBT）、ベンズチアジリジルスルフィド（MBTS）、N-tert-ブ

チル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(TBB S)、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(CBS)等のチアゾール系促進剤からなる加硫促進剤；有機繊維；発泡剤；老化防止剤；ワックス等の添加剤を配合することができる。トレッドゴム組成物中のこれらの添加剤の配合量は、特に制限はなく、適宜使用することができる。

【0019】本発明のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物の製造方法としては、公知の方法を適用することができる。上記各成分を、たとえば、バンバリーミキサー等の混練機を用いて、通常の方法、条件で混練することによって得られる。なお、混練温度は120～180℃であるのが好ましい。スタッドレスタイヤは、以上説明したスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物を成形加硫して得られる。

【0020】

【実施例】以下に本発明の具体的な実施例および比較例を示すが、本発明は下記実施例に限定されない。

(実施例A1～A7および比較例A1～A3) 下記の表1および表2に示した配合でバンバリーミキサーを用いて150℃で5分間混練してトレッドゴム組成物を調製した。得られたトレッドゴム組成物を170℃で10分加硫したゴムサンプルについて、以下の評価方法で性能を評価した。その結果を表1および表2に併記した。 *

*【0021】<評価方法>

1. ゴム硬度

JIS K6301に規定された方法に従って、0℃におけるゴム硬度Hs(JIS-A)を測定した。

2. 氷上制動停止距離

トレッドゴム組成物を用いてスタッドレスタイヤを製造した(185/70R14)。これらのタイヤを排気量2000ccの前輪駆動(FF車)方式の国産車に装着し、時速30km/hで走行時に急停止させて停車するまでに要した氷上の停止距離を測定した。比較例A1の停止距離を100として、他の比較例および実施例の値を指数で表示した。この指数が大きい程、制動性に優れていることを意味する。

【0022】

試験場所 : スケートリンク 気温 : 2℃

3. 耐摩耗性

岩本製作所製のランボーン摩耗試験機を用い、荷重2.5kg、スリップ率20%および40%の条件下で試験片の摩耗を測定した。両スリップ率での平均値を求め、比較例A1を100として、他の比較例および実施例の値を摩耗指数として表示した。摩耗指数が大きい程、耐摩耗性に優れる。

【0023】

【表1】

		実 施 例 A				
		1	2	3	4	5
トレッド ゴム組成物の 配合 (重量部)	天然ゴム	80	80	80	80	80
	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20
	カーボンブラック	55	55	55	55	55
	シリコーンゴム(1)	0.5	1	5	10	20
	シリコーンゴム(2)	—	—	—	—	—
	プロセスオイル	20	20	18	16	13
	ワックス	2	2	2	2	2
	老化防止剤	1	1	1	1	1
	ステアリン酸	4	4	4	4	4
	亜鉛華	3	3	3	3	3
	硫黄	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
性能 評価	JIS A 硬度(0℃)	55	55	55	55	55
	氷上制動	102	104	109	115	118
	耐摩耗性	100	97	94	89	84

【0024】

※ ※【表2】

		実施例 A		比較例 A		
		6	7	1	2	3
トレッドゴム組成物の配合(重量部)	天然ゴム	80	60	80	80	60
	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20
	カーボンブラック	55	55	55	55	55
	シリコーンゴム(1)	40	—	—	0.25	50
	シリコーンゴム(2)	—	10	—	—	—
	プロセスオイル	5	16	20	20	—
	ワックス	2	2	2	2	2
	老化防止剤	1	1	1	1	1
	ステアリン酸	4	4	4	4	4
	亜鉛華	3	3	3	3	3
	硫黄	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	性能評価					
	JIS A 硬度(0℃)	55	55	55	55	55
	氷上制動	119	116	100	100	119
	耐摩耗性	70	80	100	100	61

【0025】ブタジエンゴム：日本合成ゴム（株）製のBR10。

カーボンブラック：東海カーボン（株）製のN220。

シリコーンゴム（1）：東レダウコーニングシリコーン（株）製の平均粒子径3 μ mのトレフィルE500。

シリコーンゴム（2）：東レダウコーニングシリコーン（株）製の平均粒子径70 μ mのトレフィルE850。

【0026】プロセスオイル：出光興産（株）製のダイ 30 アナプロセスPS32。

ワックス：大内新興化学（株）製のサンノックワックス。

老化防止剤：精工化学社製のオゾノン6C。

ステアリン酸：日本油脂（株）製。

亜鉛華：東邦亜鉛（株）製。

【0027】硫黄：鶴見化学（株）製。

加硫促進剤：大内新興化学社製のノクセラーNS。

<評価結果>実施例A1～A6と比較例A1との比較から、シリコーンゴムの添加量の増加に従って、氷上性能 40 が向上し、逆に耐摩耗性能が低下することがわかる。

【0028】シリコーンゴムの添加量がジエン系ゴム100重量部に対して40重量部より多い（比較例A3）と、耐摩耗性能が著しく低下してしまうことがわかる。シリコーンゴムの添加量がジエン系ゴム100重量部に*

*対して0.5重量部より少ない（比較例A2）と、氷上性能の向上効果が得られないことがわかる。実施例A4と実施例A7との比較から、シリコーンゴムの平均粒子径を大きくすると、耐摩耗性能が低下することがわかる。

【0029】以上のように、実施例では、耐摩耗性能の低下を最小限に抑えながら、氷上性能が向上することがわかる。

（実施例B1～B7および比較例B1～B3）実施例A1と同様にして、下記の表3および表4に示した配合でバンバリーミキサーを用いて150℃で5分間混練してトレッドゴム組成物を調製した。得られたトレッドゴム組成物を170℃で10分加硫したゴムサンプルについて、上記評価方法で性能を評価した。その結果を表3および表4に併記した。

【0030】氷上制動停止距離については、比較例B1の停止距離を100として、他の比較例および実施例の値を指数で表示した。また、耐摩耗性についても、同様に、比較例B1を100として、他の比較例および実施例の値を摩耗指数として表示した。

【0031】

【表3】

		実施例 B				
		1	2	3	4	5
トレッドゴム組成物の配合(重量部)	天然ゴム	80	80	80	80	80
	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20
	カーボンブラック	55	55	55	55	55
	シリコーン樹脂(1)	0.5	1	5	10	20
	シリコーン樹脂(2)	—	—	—	—	—
	プロセスオイル	20	20	21	22	24
	ワックス	2	2	2	2	2
	老化防止剤	1	1	1	1	1
	ステアリン酸	4	4	4	4	4
	亜鉛華	3	3	3	3	3
	硫黄	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	性能評価					
	JIS A 硬度(0℃)	55	56	55	55	55
	氷上制動	102	103	106	108	111
	耐摩耗性	99	98	95	91	86

【0032】

* * 【表4】

		実施例 B		比較例 B		
		6	7	1	2	3
トレッドゴム組成物の配合(重量部)	天然ゴム	80	80	80	80	80
	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20
	カーボンブラック	55	55	55	55	55
	シリコーン樹脂(1)	40	—	—	0.25	50
	シリコーン樹脂(2)	—	10	—	—	—
	プロセスオイル	28	22	20	20	30
	ワックス	2	2	2	2	2
	老化防止剤	1	1	1	1	1
	ステアリン酸	4	4	4	4	4
	亜鉛華	3	3	3	3	3
	硫黄	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	性能評価					
	JIS A 硬度(0℃)	55	55	55	55	55
	氷上制動	113	109	100	100	114
	耐摩耗性	79	87	100	99	69

【0033】シリコーン樹脂(1): 東芝シリコーン

※用した。)

(株)製の平均粒子径0.5 μ mのトスパール105。

シリコーン樹脂(2): 東芝シリコーン(株)製の平均

粒子径12.0 μ mのトスパール3120。(なお、こ

れ以外の成分は、表1および表2のものと同一ものを使

※用した。)

<評価結果>実施例B1~B6と比較例B1との比較から、シリコーン樹脂の添加量の増加に従って、氷上性能が向上し、逆に耐摩耗性能が低下することがわかる。

【0034】シリコーン樹脂の添加量がジエン系ゴム1

00重量部に対して40重量部より多い(比較例B3)と、耐摩耗性能が著しく低下してしまうことがわかる。シリコン樹脂の添加量がジエン系ゴム100重量部に対して0.5重量部より少ない(比較例B2)と、氷上性能の向上効果が得られないことがわかる。実施例B4と実施例B7との比較から、シリコン樹脂の平均粒子径を大きくすると、耐摩耗性能が低下することがわかる。

【0035】以上のように、実施例では、耐摩耗性能の

低下を最小限に抑えながら、氷上性能が向上することがわかる。

【0036】

【発明の効果】本発明のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物は、補強性の低下を最小限に抑えながら、氷上において、大きな摩擦力を発生させ、グリップ性に優れたスタッドレスタイヤを提供することができる。シリコン系高分子の平均粒子径が100 μ m以下であると、補強性の低下がより少ない。